

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公告

## ⑫ 特許公報 (B2) 昭59-3487

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

C 08 J 9/20

識別記号

C E T

府内整理番号

6670-4 F

⑭ 公告 昭和59年(1984)1月24日

発明の数 1

(全5頁)

⑮ 改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法  
 ⑯ 願 昭49-110467  
 ⑰ 出 願 昭49(1974)9月27日  
 ⑱ 公 開 昭51-37980  
 ⑲ 昭51(1976)3月30日  
 ⑳ 発明者 荒居 正和  
 四日市市川尻町1000番地 油化バ  
 ーディッシュ株式会社内  
 ㉑ 発明者 松居 宏  
 四日市市川尻町1000番地 油化バ  
 ーディッシュ株式会社内  
 ㉒ 出願人 油化バーディッシュ株式会社  
 四日市市川尻町1000番地  
 ㉓ 代理人 弁理士 猪股 清 外2名  
 ㉔ 参考文献  
 特公 昭46-21453 (JP, B1)

## ㉕ 特許請求の範囲

1 スチレンモノマーを懸濁重合させ、その際生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりもなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当り、スチレンモノマー100重量部に対して10~100重量部の重合条件下でスチレンモノマーに実質的に不溶のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で懸濁重合の少なくとも初期を実施することを特徴とする、改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法。

## ㉖ 発明の詳細な説明

## ㉗ [1] 発明の背景

本発明は、弾性および延展性の優れた発泡体を提供する発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、ポリエチレンで変性した発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。

一般に、ポリスチレン発泡体の成形はブラン、ベンタン等の発泡剤を含有する発泡性ポリスチ

レン粒子をスチームで加熱し予備発泡させた後に、熟成工程を経て、樹脂は閉鎖しうるが、スチーム等の加熱用液体は密閉されない金型に充填し、スチームで加熱して発泡成形される。

しかし、このポリスチレン発泡体は繰り返しの外部応力に対し歪の回復力が弱くて形状が変形するという欠点がある。

一方、低密度ポリエチレンの発泡体は、弾性が高くて繰り返しの応力に対しても歪の回復力が大きい利点を有するが、型発泡成形は板状の簡単な形状のものしか成形できず、複雑な形状の発泡体を得るには、押出発泡成形或いは、型発泡成形された低密度の発泡体を切断、裁断、型抜等の工作が必要であり、得られる製品が高価になる為、余り実用的でないという欠点がある。

近時、水蒸気加熱発泡成形可能な発泡性ポリエチレン粒子が開発されたが、かかるものは発泡時にガスの拡散が速いため成形条件の設定が難しく、広く成形できる迄には到っていない。

単にポリスチレン発泡体の弾性を回復するのみであるなら、予備発泡ポリスチレン粒子とポリエチレンに発泡剤を含混させて予備発泡した粒子をブレンンドして型発泡成形することも考えられるが、かかる成形法は、後の比較例で示すように異種のビーズ同士の融着が悪く、実用的な発泡成型品を製造することができない。

## ㉘ 発明の概要

本発明は、従来のかかる欠点を考慮してなされたものであつて、弾性及び延展性の優れた発泡体を与える水蒸気加熱型発泡成形可能な改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法を提供するものである。すなわち、本発明による改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法は、スチレンモノマーを懸濁重合させ、その際生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりもなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当り、スチレンモノマー100重量部に対して10~100

BEST AVAILABLE COPY

重畳部の重合条件下でスチレンモノマーに実質的に不溶のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で懸濁重合の少なくとも初期を実施することを特徴とするものである。

スチレンモノマーを懸濁重合させ、その際生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤による発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造する方法は発泡性ポリスチレン粒子の製造法の一つとして公知であるが、本発明はこの懸濁重合系に限定された量のポリエチレン(粉~粒体)を存在させかつこの懸濁重合を共存ポリエチレンが軟化する温度で行なうことによつて、従来技術では両立し難かつた発泡ポリスチレンの長所と発泡ポリエチレンの長所とを組み合わせることに成功したものである。

従つて、本発明の実施により得られた改質発泡性ポリスチレン粒子は、次の利点を有する。

- (1) 様々な形状であつても所望な形状の発泡体が得られる。
- (2) 弾性、緩衝性の優れた発泡体が得られる。
- (3) 後工程を経ずして、変性されたポリエチレンを含む改質発泡性ポリスチレンビーズが得られる。
- (4) 従来のポリスチレンの型発泡成形技術がそのまま利用できるので新たな設備投資をする必要がない。
- (5) ポリエチレンがスチレンモノマーで変性されるので、ポリスチレンとポリエチレンとの親和性が向上している。

なお、本発明では発泡剤は懸濁重合時に存在させるが、この発泡剤含浸手段は生成した発泡性粒子が発泡性のポリエチレン、ポリスチレン、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体(詳細後記)粒子からなるにも係らず、発泡剤が均一に含有されることから好ましいものである。懸濁重合後に発泡剤を含浸させる場合には、上記のような各樹脂成分は発泡剤に対する親和性が異なるので、樹脂粒子に均一に発泡剤を含有させることが困難である。

#### (1) 発明の具体的説明

##### 1. スチレンモノマー

上記のように、スチレンモノマーの懸濁重合によつて発泡性ポリスチレン粒子を製造することは公知であり、本発明の趣旨に反しない限り、

この公知技術を利用することができます。

従つて、「スチレンモノマー」としては、スチレンの外にその核および(または)側鎖置換スチレンたとえばクロロスチレン類、ビニルトルエン類、 $\alpha$ -メチルスチレン等を単独またはこれらの混合物あるいは共重合可能な少量の他の単体たとえばアクリロニトリル、メタクリル酸アルキルエステル(アルキル部分炭素数1~4程度)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル部分炭素数1~4程度)、マレイン酸モノないしジアルキル(アルキル部分炭素数1~4程度)、ジビニルベンゼン、エチレングリコールのモノないしジアクリル酸ないしナタクリル酸エステル、その他との混合物、が使用される。

#### 2. ポリエチレン

本発明で用いられる「ポリエチレン」としては、高圧ポリエチレン、中低圧ポリエチレン、等のホモ重合体、或いはエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン主体の共重合体が使用される。これらのもの単独或いは二種以上混合して使用してもよい。これらの「ポリエチレン」は、重合条件下でスチレンモノマーに実質的に不溶のものである。

一般に、密度が0.91~0.949/ $\text{cm}^3$ でメルトインデックスM.Iが0.5~2.08/10分のポリエチレンが好ましい。何故ならば該ポリエチレンはポリスチレン発泡体の弾性及び緩衝性の改良効果が最も顕著であり、かつまた上記範囲の密度及びメルトインデックスを有するポリエチレンは、商業的に容易に入手出来るためである。更に密度が0.949/ $\text{cm}^3$ 以上のポリエチレンを用いた場合、剛性が高くなつて、弾性の向上があまり期待されないとともに、M.Iが2.08/10分以上のものを用いると発泡体のセルが大きくなり、強度が低下する嫌いがある。

ポリエチレンは本発明に従つてスチレンモノマーの懸濁重合系に存在せるものであり、しかもかつそれ自身が発泡性を有するようになるかあるいは(および)ポリエチレン中にスチレンモノマーが含浸するのが容易となるようにするため、比較的小さな粒度のものであることが

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特公 昭59-3487

5

6

好ましい。一般に、平均粒径が0.05～3mm程度のパウダーまたはペレットであることが好ましい。粒径が過度に大きいと、重合時の分散が困難なばかりでなく、重合時においてステレンモノマーがポリエチレンに含浸する速度が遅くなつて反応時間が長くなる欠点があるが、粒径が、例えば4～8mmと大きいポリエチレンを使用した場合は、ポリエチレンがステレンモノマーにより膨潤に要する時間を長くし、また、得られた発泡性樹脂塊を粉碎すればよいから、ポリエチレンの粒度は本発明において必ずしも臨界的ではない。

ステレンモノマーに対するポリエチレンの添加量は、ステレンモノマー100重量部に対して10～100重量部、好ましくは20～70重量部、である。10重量部未満では所期の弹性および弹性回復を示さないし、100重量部を越えれば水蒸気成形時に粒子間の十分な融着が得られないからである。

### 3. 発泡剤

この種技術において使用される発泡剤は、よく知られているように、常温で液体のまたは加压下で液化する常温气体の化合物であつて前記ステレンモノマーからのポリスチレンを溶解しないあるいは高々膨潤させるだけのものであり、しかもその沸点がポリスチレンの軟化点以下のもの、である。本発明では懸濁重合系にポリエチレンを存在させるのであるから、この発泡剤は使用ポリエチレンをも溶解しないかあるいは高々膨潤させるだけのものであることならびにその沸点が使用ポリエチレンの軟化点以下のものであること、が望ましい。

このような発泡剤の具体例のいくつかを挙げれば、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロベンタン等の脂環族炭化水素、ジメチルクロリド、ジクロジフルオルメタン等のハロゲン化炭化水素、その他の一種または混合物、がある。

### 4. 懸濁重合

ポリエチレンが共存しているという点および重合速度についての注意を除けば、本発明での懸濁重合および発泡剤の導入は従来の発泡性ポリスチレン粒子製造に採用しうるものと本質的に

にはならない。

懸濁重合は一概に水性系で行なわれ、ステレンモノマーの油滴およびポリエチレンを水性相中に懸濁させるためポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等の水溶性高分子物質やリン酸カルシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物質等の懸濁安定剤を使用するのがふつうである。重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、イーブチルパーオキシベンゾエート、ラクロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスソブチロニトリル等のアゾ化合物等が用いられ、減圧ないし加压下に、ステレンモノマーの事实上全量が重合するまで重合を継続するのがふつうである。発泡剤は、生成粒子中の含量が2～10重量%程度となるように供給するのがふつうである。また、製品である改質発泡性ポリスチレン粒子を形成する際の予偏発泡時の膨脹速度を安定化するために、トルエン、キシレン、酢酸エチル、テトラクロルエチレン等の可塑剤物質を必要により加えてもよい。

本発明による懸濁重合は、共存するポリエチレンが軟化する温度で行なう。ポリエチレンの軟化温度またはそれよりいくらか高い温度が好適である。ポリエチレンの軟化温度より過度に高い温度では、使用ポリエチレンパウダーないしペレットの融着攪拌を防止するための手段（たとえば、有効な攪拌の実施等）が必要となる。懸濁重合中は温度を一定に維持する。必要なら、攪拌をつづけた状態で更に温度を上げてスチレンモノマーの重合の速度を早めてもよい。

本発明での懸濁重合においては、予じめ反応開始剤が分解しない温度でしかもポリエチレンが軟化する温度に系を加熱し、ポリエチレンにステレンモノマー及び発泡剤を含浸させてから、系の温度を更に上げて重合を開始するのが、発泡性ポリスチレン-ポリエチレン共重合体（詳細後記）粒子の生成が多量であり好ましい。ステレンモノマーが十分の場合は、ポリエチレンに予じめスチレンモノマーを含浸させたのちに重合させるとポリエチレンが、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体に変化する割合は80～95%と高いものである。

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特公 昭59-3487

7

8

## 5. 製品

本発明による品質発泡性ポリスチレン粒子は、発泡性ポリスチレン粒子と懸濁重合系に共存させたポリエチレンとから本質的になる。

しかし、製品中のポリエチレンは必ずしも懸濁重合前のポリエチレンと同じではない。すなわち、本発明のスチレンモノマーを重合する過程に於てスチレンモノマーは重合してポリスチレンとなるばかりでなく、一部ポリエチレンにもグラフト重合する。従つて、得られた製品は、<sup>10</sup>ポリエチレン、ポリエチレン-ポリスチレンの共重合物（グラフト物も含む）、及びポリスチレンからなる均質に分散された組成物となる。

ポリエチレン-ポリスチレンの共重合物或はグラフト物はポリスチレンとも、ポリエチレンとも相溶性があるので、本発明の実施により得られた発泡性ビーズを用いて発泡成形したものは、ビーズ間の融着も良好である。但し発泡ポリスチレン粒子のみを用いた場合に比較し、融着度が<sup>15</sup>9.5と若干劣るが、実用的に問題となるものではない。なお、ここでいう融着度とは、発泡粒子が軟化して、粒子表面が互に融着した程度を、試験片を折つて、その断面を観察し、目視判定して数値化したものである。

0%とは、試験片の破断がすべて粒子の表面剥離による場合である。<sup>20</sup>10%とは、表面剥離は全くなく、粒子の凝集破壊の場合である。

## 6. 実験例

以下の実験例において、緩衝係数および弾性回復率は次の内容を持つものである。

試料：縦<sup>100</sup>m/m×横<sup>200</sup>m/m厚さ

<sup>25</sup>25m/mの発泡成形体

試験機：緩衝材用落下型試験機

（吉田精機機械製、CST-180型）

測定条件：

落下荷重 1.6kg

落下高さ 50cm

$$\text{緩衝係数} = \frac{G}{H} \times T$$

G：最大許容加速度

T：試料の厚さ (cm)

H：落下高さ (cm)

$$\text{弾性回復率} = \frac{T_1}{T_0} \times 100 (\%)$$

T<sub>1</sub>：試料の厚さ

T<sub>1</sub>：落下衝撃後の厚さ

## 実施例 1

この実施例は、ポリエチレンを重合時に添加することの効果を説明するものである。

5 耐圧の搅拌容器中で、下記の組成の混合物を搅拌しながら<sup>20</sup>90℃で4時間加熱して、ポリエチレンを軟化させた状態で、スチレンモノマーおよびn-ペンタンをポリエチレン中に含浸させた。

## 重量部

スチレンモノマー	1.00
水	2.50
ピロリン酸ナトリウム	0.1
ポリビニルピロリドン	1.0
デイキユミルバーオキサイド	0.5
n-ペンタン	1.0
低密度ポリエチレンパウダー	4.0
（三菱油化製「ユカロン EH30」）	
密度 = 0.920, MIZ.D,	
（平均粒径 0.3mm）	

20 次いで、<sup>25</sup>120℃で10時間加熱して、スチレンモノマーを重合させた。

得られた小球を冷却後、水相から分離、水洗、乾燥した。発泡剤は、粒子中に6.5重量%含有されていった。

25 節分けして粒径0.8～1.3mmの小球を20g/ℓの見掛け重量になるまで水蒸気流中で予備発泡させ、続いて5時間室温で放置して乾燥させた。

次いで、これを有孔壁から成る寸法200mm×100mm×50mmの型内にゆるく、かつ一杯にならまで入れた。

1.0kg/cm<sup>2</sup>の100℃の水蒸気を用いて、外部より型の孔を通して30秒間加熱した。

続いて、型を冷却し、粒子が融着した泡状物質プロツクを得た。

30 物性値は、下表に示す通りであつた。

## 比較例 1

常法で重合した発泡性ポリスチレンビーズから得た発泡プロツクを作成して、実施例のものと比較した。

35 物性値は、下表に示す通りであつた。

項目	実施例 1	比較例 1
見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.05	2.02
粒子の融着度 (-)	98	100

REST AVAILABLE COPY

(5)

特公 昭59-3487

9

10

項目	実施例1	比較例1
緩衝係数 1回落丁目	3.4	4.1
5回 " "	3.6	5.2
弾性回復率(%)		
1回落丁目	95	94
5回 " "	93	86

## 実施例 2

この実施例は、ポリエチレンの適性添加量につき

\*いて説明するものである。

実施例1において、添加するポリエチレンの量を5~150部の範囲で変更して、同様なサンプルを得た。

得られたピースを0.5 kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気流で30秒間予備発泡させて見掛け重量を求めた。次いで室温に5時間放置後、実施例1と同様に水蒸気成形し、その物性を測定して下表の通りの結果を得た。

項目	ステレン100重量部に対するポリエチレン添加量(重量部)							
	5	10	20	50	70	100	120	150
見掛け密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.02	2.03	2.02	2.02	2.02	2.02	2.50	3.00
粒子の融着度	1.00	1.00	1.00	9.8	9.5	9.0	6.0	3.0
緩衝係数								
1回落丁目	4.0	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.3	-
5回 " "	5.1	4.0	4.0	3.8	3.7	3.6	3.5	-
弾性回復率(%)								
1回落丁目	94	94	94	95	95	95	95	-
5回 " "	87	92	92	92	93	93	94	-

## 比較例 2

実施例1で用いた低密度ポリエチレンの平均粒径0.8~1.3 mmのものにローハブタンを6.5~25%含ませて予備発泡させ、常法により再度ローハブタンを含混後、別につくつた予備発泡ボリスチレンピース100部に対して40部とするように予備発泡ボリスチレンピースと混合して、水蒸気成形した。

ポリエチレン粒子とボリスチレン粒子との融着が得られず、板状のサンプルは得られなかつた。

## 実施例 3

この実施例は生成物中にボリスチレン-ポリエチレン共重合体が存在することを説明するものである。

実施例1で得られた本発明の改質発泡性ポリエチレンピースと比較例2に開示されるブレンド物

とを、それぞれ、キシレンで沸点抽出したところ、本発明のピースは36重量%の抽出残があつたが、比較例2のブレンド物のそれは、0.1重量%以下であつた。

ボリスチレンもポリエチレンも沸騰キシレンに溶解するから、実施例1製品の抽出残はこの両者の何れでもないことを示し、またこのキシレン抽出残を赤外分析した結果、ポリエチレンおよびボリスチレンに特有な吸収があつた。

このことから、本発明の製造において、ステレンモノマーの重合の際にステレンモノマーがポリエチレンと、共重合或いはグラフト重合して、ボリスチレン-ポリエチレン共重合体を与えるものと判断される。抽出残26%という値から、ポリエチレンのほぼ90%以上は、ステレンにより変性されたものと判断される。